

L7 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2006 ACS on STN

ACCESSION NUMBER: 1977:454522 CAPLUS

DOCUMENT NUMBER: 87:54522

TITLE: Azo dyes

INVENTOR(S): Hamprecht, Rainer; Schuendehuetten, Karl Heinz

PATENT ASSIGNEE(S): Bayer A.-G., Fed. Rep. Ger.

SOURCE: Ger. Offen., 17 pp.

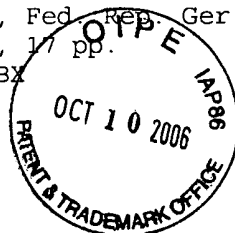
CODEN: GWXXBX

DOCUMENT TYPE: Patent

LANGUAGE: German

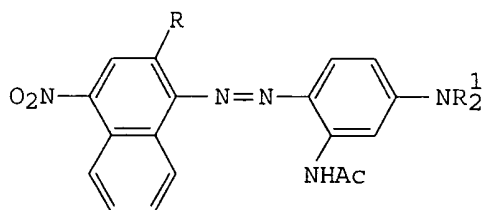
FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1

PATENT INFORMATION:



PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
DE 2546535	A1	19770428	DE 1975-2546535	19751017 <--
CH 621812	A	19810227	CH 1976-13051	19761014
BE 847332	A1	19770415	BE 1976-171542	19761015
JP 52050321	A2	19770422	JP 1976-122994	19761015
FR 2328021	A1	19770513	FR 1976-31179	19761015
FR 2328021	B1	19800808		
BR 7606916	A	19770830	BR 1976-6916	19761015
ES 452451	A1	19771101	ES 1976-452451	19761016
PRIORITY APPLN. INFO.:			DE 1975-2546535	A 19751017

GI



I

AB I (R = NO₂, CN, SO₂Me; R₁ = Et, Pr) and mixts. of I were prepared for use as fast blue to violet dyes for polyester fibers. Thus, diazotization of 2,4,1-(O₂N)₂C₁₀N₃NH₂ [13029-24-8] and coupling with 3-AcNHC₆H₄NEt₂ [6375-46-8] and 3-AcNHC₆H₄NPr₂ [51732-34-4] gave a 50:50 mixture of I (R = NO₂, R₁ = Et) [63283-52-3] and I(R = NO₂, R₁ = Pr) [63240-28-8] which dyed polyester navy blue shades with good fastness to sublimation and crocking. Two other dyes were prepared

English
abstract
on last
page

PCT US/04/37932

(2)

DE 2546 535

Int. Cl. 2: C09B 29/08

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Behörden Eigentum

DT 25 46 535 A 1

Offenlegungsschrift 25 46 535

Aktenzeichen: P 25 46 535.4
Anmeldetag: 17. 10. 75
Offenlegungstag: 28. 4. 77

Unionspriorität:
32 33 31

Bezeichnung: Azofarbstoffe

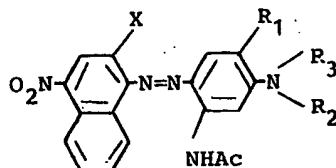
Anmelder: Bayer AG, 5090 Leverkusen

Erfinder: Hamprecht, Rainer, Dr., 5000 Köln; Schünderhütte, Karl-Heinz, Dr., 5090 Leverkusen

DT 25 46 535 A 1

Patentansprüche:

1) Azofarbstoffe der Formel



worin

- X für NO_2 , CN, Halogen oder Alkylsulfonyl,
 Ac für Acyl,
 R_1 für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Aralkoxy, Halogen, CN oder Alkoxy-carbonyl
 R_2 für Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl und
 R_3 für Wasserstoff, Alkyl, Aralkyl, Aryl oder Cycloalkyl

stehen, wobei die genannten Kohlenwasserstoffreste weitere in der Azochemie übliche Substituenten tragen können, sowie Mischungen dieser Farbstoffe.

2) Azofarbstoffe gemäß Anspruch 1,

worin

- X für NO_2 , CN, Cl, Br oder $\text{C}_1\text{-C}_2$ -Alkylsulfonyl,
 Ac für Formyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylcarbonyl; $\text{C}_1\text{-C}_2$ -Alkoxy-carbonyl, $\text{C}_1\text{-C}_2$ -Alkylsulfonyl oder Benzoyl;
 R_1 für Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy, Phenoxy oder Cl,
 R_2 für Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl; $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Hydroxyalkyl, β -Hydroxy- γ -chlorpropyl, $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Chloralkyl, Cyanäthyl, $\text{C}_1\text{-C}_2$ -Alkylcarbonyloxy- $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkyl, Phenyl- $\text{C}_1\text{-C}_3$ -alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_2$ -Alkoxy-carbonyl- $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkyl oder $\text{C}_1\text{-C}_2$ -Alkoxy-carbonyloxy- $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkyl

2546535

R_3 für R_2 oder Cyclohexyl oder Phenyl stehen.

3) Azofarbstoffe gemäß Ansprüche 1 und 2, worin X für CN oder NO_2 stehen.

4) Azofarbstoffe gemäß Anspruch 1,

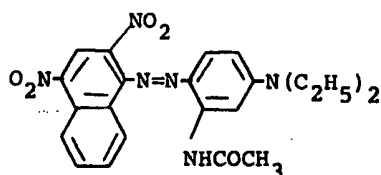
worin

X für CN oder NO_2
 Ac für C_1-C_2 -Alkylcarbonyl, C_1-C_2 -Alkoxycarbonyl oder C_1-C_2 -Alkylsulfonyl,
 R_1 für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Äthoxy oder Chlor,
 R_2 für Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, Hydroxyäthyl, β -Hydroxy- γ -chlorpropyl, Cyanäthyl, C_1-C_2 -Alkoxycarbonyloxyäthyl, Benzyl oder Phenyläthyl und
 R_3 für C_1-C_4 -Alkyl, Hydroxyäthyl oder C_1-C_2 -Alkoxy-carbonyloxyäthyl

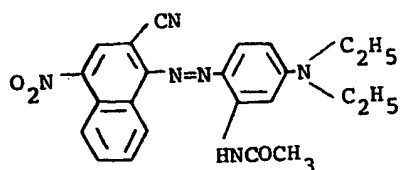
stehen.

5) Azofarbstoffe gemäß Ansprüche 1 bis 4, worin X für NO_2 steht.

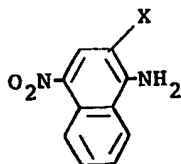
6) Azofarbstoff gemäß Anspruch 1 der Formel



7) Azofarbstoff gemäß Anspruch 1 der Formel

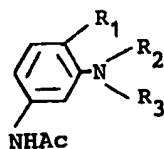


8) Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man α -Naphthylamine der Formel



worin

X die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, diazotiert und auf Aniline der Formel



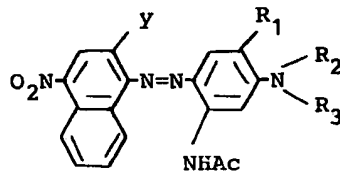
worin

R₁ bis R₃ und Ac die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

kuppelt.

2546535

- 9) Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man in Azofarbstoff der Formel



worin

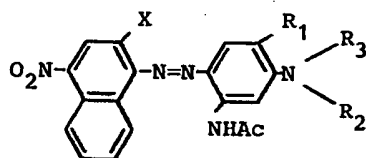
Y für Halogen, vorzugsweise Br steht und
 worin Ac und R_1 bis R_3 die angegebene Bedeutung haben,
 den Substituenten y gegen einen Cyansubstituenten austauscht.

- 10) Verfahren zum Färben von synthetischen Fasermaterialien, vorzugsweise solchen aus Polyestern, dadurch gekennzeichnet, daß man Azofarbstoffe gemäß Anspruch 1 verwendet.

16. Okt. 1975

Azofarbstoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Azofarbstoffe der Formel



I

worin

- | | |
|----------------|--|
| X | für NO ₂ , CN, Halogen oder Alkylsulfonyl, |
| Ac | für Acyl, |
| R ₁ | für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Aralkoxy, Halogen, CN oder Alkoxy-carbonyl |
| R ₂ | für Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl und |
| R ₃ | für Wasserstoff, Alkyl, Aralkyl, Aryl oder Cycloalkyl |

stehen,
sowie Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zum Färben von synthetischen Fasern. Die vorstehend genannten Kohlenwasserstoffreste können ggf. weitere in der Azochemie übliche Substituenten tragen.

Le A 16 735

709817/0877

Der Ausdruck 'Acyl' soll im weitesten Sinne, also als Rest einer organischen Säure, verstanden werden; geeignete Acylreste sind: Formyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Arylcarbonyl, Cycloalkylcarbonyl, Aralkylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl sowie ggf. substituierte Carbonyl- und Sulfonylreste, z.B. $-\text{SO}_2\text{NR}_2\text{R}_3$, $\text{SO}_2(\text{R}_2)_2$, CONR_2R_3 und $\text{CON}(\text{R}_2)_2$. Bevorzugt sind Alkylcarbonylreste.

Unter den vorstehend im beliebigen Zusammenhang genannten Alkyl- oder Alkoxyresten sind vorzugsweise solche mit 1-6 C-Atomen zu verstehen, die vorzugsweise einmal durch OH, CN, Halogen, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_5 -Alkylcarbonyloxy, C_1 - C_6 -Alkoxycarbonyl, CONH_2 , COOH, OCONH_2 substituiert sind.

Unter Cycloalkyl wird vorzugsweise Cyclohexyl verstanden, das gegebenenfalls einmal durch OH, CN, Halogen, CONH_2 , COOH, Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkylcarbonyloxy; C_1 - C_6 -Alkoxycarbonyl substituiert ist.

Unter Aryl wird vorzugsweise Phenyl verstanden, das gegebenenfalls einmal durch Halogen, CN, Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkylcarbonyloxy, C_1 - C_6 -Alkoxycarbonyl substituiert ist. Halogen, worunter im übrigen vorzugsweise Cl oder Br zu verstehen ist, kann auch 2- oder 3mal auftreten. 'Sperrige' Reste, wie z.B. tert.-Butyl, befinden sich bevorzugt in solchen Positionen, wo sie keine sterische Hinderung bewirken, z.B. in p-Stellung eines Phenylrestes.

Unter den neuen Farbstoffen sind solche bevorzugt, die der Formel I entsprechen

worin

X	für NO_2 , CN, Cl, Br oder C_1 - C_2 -Alkylsulfonyl,
Ac	für Formyl, C_1 - C_4 -Alkylcarbonyl; C_1 - C_2 -Alkoxy-carbonyl, C_1 - C_2 -Alkylsulfonyl oder Benzoyl;

7

- R_1 für Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Phenoxy oder Cl,
- R_2 für Wasserstoff, C_1-C_6 -Alkyl; C_2-C_4 -Hydroxyalkyl, β -Hydroxy- χ -chlorpropyl, C_2-C_4 -Chloralkyl, Cyanäthyl, C_1-C_2 -Alkylcarbonyloxy- C_2-C_4 -alkyl, Phenyl- C_1-C_3 -alkyl, C_1-C_2 -Alkoxy-carbonyl- C_2-C_4 -alkyl oder C_1-C_2 -Alkoxy-carbonyloxy- C_2-C_4 -alkyl
- R_3 für R_2 oder Cyclohexyl oder Phenyl stehen.

Darunter sind solche Farbstoffe bevorzugt, worin X für CN und vorzugsweise NO_2 steht.

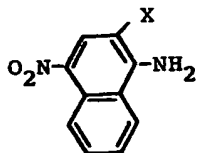
Besonders bevorzugt sind Farbstoffe der Formel I,

worin

- X für CN oder - vorzugsweise - NO_2 ,
- Ac für C_1-C_2 -Alkylcarbonyl, C_1-C_2 -Alkoxy-carbonyl oder C_1-C_2 -Alkylsulfonyl,
- R_1 für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Äthoxy oder Chlor,
- R_2 für Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, Hydroxyäthyl, β -Hydroxy- χ -chlorpropyl, Cyanäthyl, C_1-C_2 -Alkoxy-carbonyloxyäthyl, Benzyl oder Phenyläthyl und
- R_3 für C_1-C_4 -Alkyl, Hydroxyäthyl oder C_1-C_2 -Alkoxy-carbonyloxyäthyl

stehen.

Die neuen Farbstoffe der Formel I können beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß man α -Naphthylamine der Formel

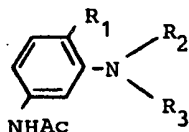


II

8

worin

X die angegebene Bedeutung hat, diazotiert und auf Aniline der Formel

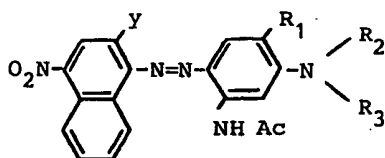


III

worin

R_1 - R_3 und Ac die angegebene Bedeutung haben, kuppelt.

In besonders vorteilhafter Weise können die Farbstoffe der Formel I außerdem dadurch hergestellt werden, daß man in Azofarbstoffen der Formel



IV

worin

Y für Halogen, vorzugsweise Br steht und worin Ac und R_1 - R_3 die angegebene Bedeutung haben

den Substituenten Y gegen einen Cyansubstituenten austauscht.

Diese Austauschreaktion ist an sich bekannt (vgl. z.B. deutsche Offenlegungsschrift 1 544 563 = britische Patentschrift 1 125 683 und erfolgt vorzugsweise mittels Metallcyaniden, vorzugsweise CuCN oder CuCN-bildenden Verbindungen in polaren

aprotischen Lösungsmitteln bei Temperaturen von 60 - 120°C. Farbstoffe der Formel I, worin X für Alkylsulfonyl steht, können weiterhin dadurch erhalten werden, daß man in Azofarbstoffen der Formel IV, worin y für Halogen oder NO₂ steht, den Substituenten y gegen -SO₂CH₃ oder SO₂C₂H₅ austauscht.

Auch diese Austauschreaktion ist im Prinzip bekannt (vgl. deutsche Offenlegungsschrift 1 809 921, britische Patentschrift 1 255 367) und erfolgt mit alkylsulfinischen Salzen in organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Dimethylformamid, gegebenenfalls unter Zusatz von Wasser und Cu(I)-Verbindungen bei Temperaturen zwischen 50 und 100°C.

Die als Ausgangsmaterialien eingesetzten Farbstoffe IV sind in bekannter Weise durch Diazotieren entsprechender α -Naphthylamine und Vereinigung mit entsprechenden Kupplungskomponenten leicht zugänglich.

Als Diazokomponenten II seien folgende aromatischen Amine genannt:

2.4-Dinitronaphthylamin-1, 2-Chlor-4-nitronaphthylamin, 2-Brom-4-nitro-naphthylamin-1, 2-Cyan-4-nitro-naphthylamin-1, 2-Methylsulfonyl-4-nitronaphthylamin-1, 2-Äthylsulfonyl-4-nitronaphthylamin-1.

Als Kupplungskomponenten III eignen sich z.B. die folgenden substituierten Aniline:

3-Acetylamino-N.N-diäthylanilin, 3-Formylamino-N.N-diäthylanilin, 3-Acetylamino-N.N-dipropylanilin, 3-Acetylamino-N-äthyl-N-propylanilin, 3-Acetylamino-N.N-dibutylanilin, 3-Acetylamino-N-(β -cyanäthyl)-N-äthyl-anilin, 3-Acetylamino-N-(β -cyanäthyl)-N-(β -hydroxyäthyl)-anilin, 3-Acetylamino-N-äthyl-N-(β -hydroxy-äthyl)-anilin, 3-Acetylamino-N.N-di-(β -hydroxyäthyl)-anilin, 3-Acetylamino-N-äthyl-N-(β -carbomethoxyäthyl)-anilin, 3-Acetylamino-N.N-di-(β -carboäthoxy-äthyl)-anilin, 3-Benzoylamino-N-äthyl-N-

2546535

10

(β -äthoxy-äthyl)-anilin, 3-Acetylamino-6-methoxy-N.N-diäthyl-anilin, 3-(methoxy-carbonyl-amino)-6-äthoxy-N-äthyl-N-(β -cyan-äthyl)-anilin, 3-Acetylamino-6-methoxy-N.N-di(β -acetoxy-äthyl)-anilin, 3-Acetylamino-N-äthyl-N-(β -carboxyäthyl)-anilin, 3-Formylamino-N-äthyl-N-(β -(β' -carboxy-propionyloxy)-äthyl)-anilin, 3- β -carboxypropionylamino)-N.N-diäthylanilin.

Die neuen Farbstoffe sind sehr farbstark und eignen sich zum Färben von Fasermaterialien aus linearen aromatischen Polyester, wie Polyäthylenterephthalate und Celluloseestern, wie Celluloseetriacetat nach dem üblichen Carrier-Verfahren, insbesondere aber nach dem HT-Verfahren. Hierbei werden violette bis blaue Färbungen mit guten Echtheiten, insbesondere Sublimier-, Naß- und Reibeechtheit erhalten. Ein besonders gutes Ziehvermögen läßt sich hierbei durch Mischungen der Farbstoffe der Formel I erreichen. Die Mischungen können nicht nur aus den fertigen Farbstoffen hergestellt werden, sondern auch durch Kupplung einer Diazokomponente auf eine Mischung der Kupplungskomponenten.

Le A 16 735

- 6 -

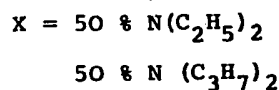
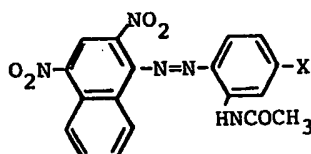
709817/0877

2546535

41

Beispiel 1

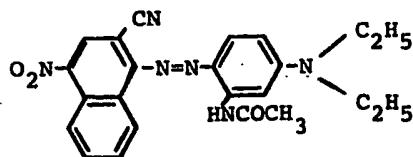
Herstellung des Farbstoffs der Formel



67,6 g 2,4-Dinitronaphthylamin-1 und 60 ml Nitrosylschwefelsäure (42 %) werden nacheinander unter Rühren bei 35 - 40°C langsam in 175 ml 93-proz. Schwefelsäure eingetragen. Man rührt weitere 2 Stunden bei 35-40°C. Zu einer Lösung, bzw. Suspension von 10 g Harnstoff, 46,6 g 3-Dipropylaminoacetanilid und 38,0 g 3-Diäthylaminoacetanilid in 1 l Wasser, die durch Zugabe von 300 g Eis auf 5°C abgekühlt wurde, läßt man unter weiterer Eiskühlung die schwefelsaure Diazotierung langsam zufließen. Hierbei wird durch gleichzeitige Zugabe von 700 ml 40-proz. Natronlauge ein pH-Wert von 1,5-1,7 eingehalten. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen, saugt ab und wäscht mit Wasser nach. Man erhält ein dunkles Pulver, das Polyester marineblau mit guter Sublimier- und Reibechtheit färbt.

Beispiel 2

Herstellung des Farbstoffs der Formel

Le A 16 735

- 7 -

709817/0877

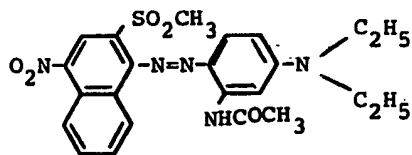
Zu einer Suspension von 11,6 g 2-Brom-4-nitro-naphtylamin-1 in 30 ml Propionsäure und 120 ml Eisessig tropfte man bei 0-5°C 8 ml Nitrosylschwefelsäure (42-proz.) und ließ dann noch 1,5 Stunden bei dieser Temperatur nachrühren. Die erhaltene Diazotierung wurde langsam bei 0-5°C einer Lösung von 12 g Diäthylamino-acetanilid und 2 g Amidosulfonsäure in 300 ml Eiswasser und 2 ml konz. Schwefelsäure zugefügt. Man stumpfte mit Natriumacetat auf pH=3 ab, ließ noch eine Stunde rühren und saugte dann den rot-violetten Brom-Farbstoff ab.

14 g 3-Acetylamino-4-[2-brom-4-nitro-naphthalin-1]-azo-N.N-diäthylanilin wurden in 50 ml Dimethylformamid und 4 Tropfen Pyridin suspendiert. Nach Zugabe von 2,86 g Kupfer(I)-cyanid wurde 30 Minuten auf 70°C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit Wasser gefällt, dann abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Zur Entkupferung rührte man den Farbstoff über Nacht in einer Lösung von 4,7 g wasserfreiem Eisen(III)-chlorid in 20 ml konz. Salzsäure und 80 ml Wasser, saugte dann ab und wusch mit Wasser. Der erhaltene Farbstoff färbt Polyester dunkelblau.

Ähnlich gute Ergebnisse erzielt man, wenn man anstelle von CuCN eine entsprechende Menge Zn(CN)₂ in Gegenwart katalytischer Mengen einer Cu-I-Verbindung (CuCN, CuBr u.ä.) verwendet.

Beispiel 3

Herstellung des Farbstoffs der Formel



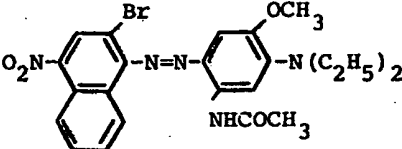
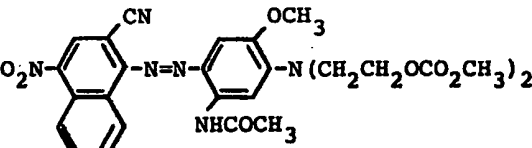
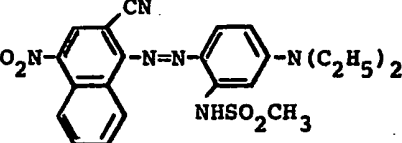
Le A 16 735

- 8 -

709817/0877

9 g 3-Acetylamino-4-/2.4-dinitronaphthalin-1/-azo-N.N-diäthyl-anilin wurden in 200 ml Dimethylformamid und 1 ml Pyridin gelöst. Nach Zugabe von 22,5 g Natriummethylsulfinat und 2 g Kupfer(I)-bromid wurde 30 Minuten auf 50°C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit Wasser gefällt, abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Der erhaltene Farbstoff färbt Polyester violett.

Nach ähnlichen Verfahren können die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Farbstoffe erhalten werden.

Beispiel Nr.	Farbstoff	Nuance
4		blau
5		blau
6		blau

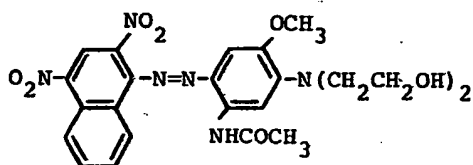
2546535

Beispiel
Nr.

Farbstoff

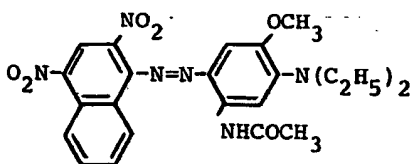
Nuance

7



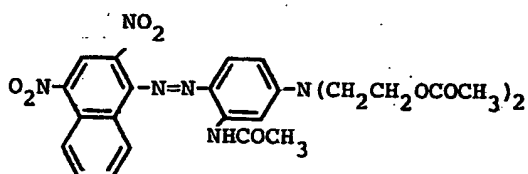
blau

8



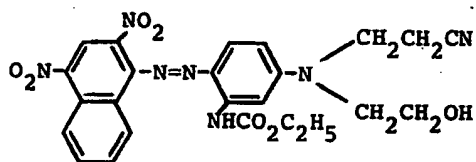
blau

9



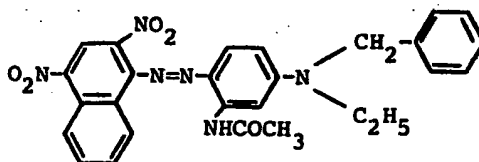
blau

10



blau

11



blau

Le A 16 735

- 10 -

709817/0877

2546535

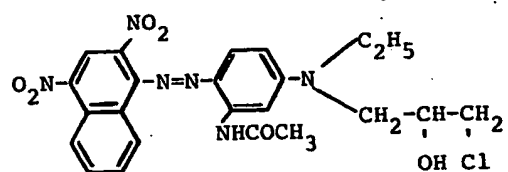
45

Beispiel
Nr.

Farbstoffe

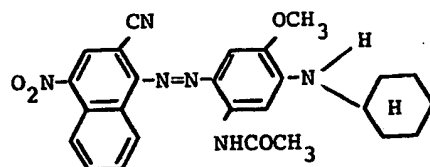
Nuance

12



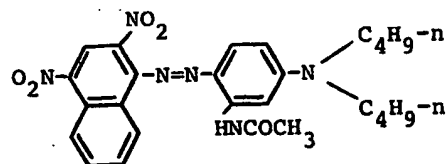
blau

13



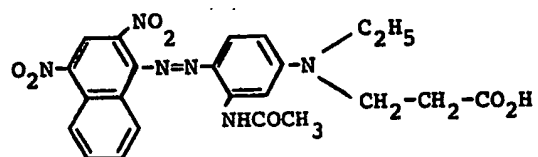
blau

14



blau

15



blau

Le A 16 735

- 11 -

709817/0877

2546535

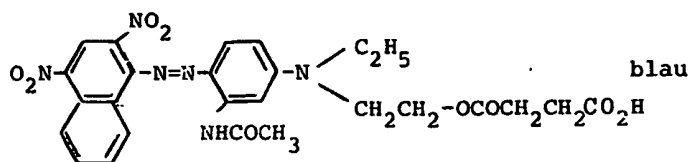
16

Beispiel
Nr.

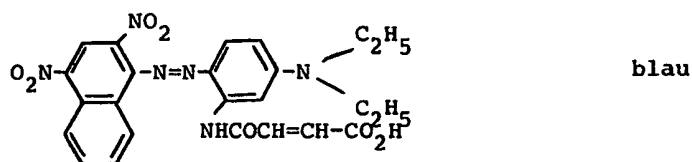
Farbstoff

Nuance

16



17



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.